



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 9 3 0 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 9 3 0 6 ]

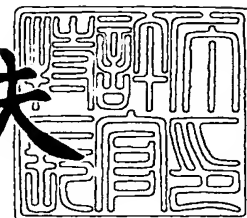
出      願      人                      株式会社半導体エネルギー研究所  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    2 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 1 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P007110

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 高須 貴子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 瀬尾 哲史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 野村 亮二

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002543

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 電界発光素子の作製方法****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

一对の電極間に電気化学的方法を用いて電界発光層を作製する方法であって、  
第1の電極に印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、前記電界発光層を形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

**【請求項 2】**

一对の電極間に電気化学的方法を用いて電界発光層を作製する方法であって、  
第1の電極における単位面積当たりの総電荷量を  $1.0 \text{ mC/cm}^2 \sim 1.2 \text{ mC/cm}^2$  とし、印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$ 、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、前記電界発光層を形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 または請求項 2 において、

前記電界発光層は、ピロール、インドール、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アニリン、またはフェニレンオキサイドのいずれか一を用いて形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

**【請求項 4】**

一对の電極間に積層構造を有する電界発光層を作製する方法であって、

第1の電極に印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、第1の電界発光層を電気化学的方法により形成し、

第2の電界発光層を蒸着法により形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

**【請求項 5】**

一对の電極間に積層構造を有する電界発光層を作製する方法であって、

第 1 の電極における単位面積当たりの総電荷量を  $1.0 \text{ mC} / \text{cm}^2 \sim 1.2 \text{ mC} / \text{cm}^2$  とし、印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、第 1 の電界発光層を電気化学的方法により形成し、

第 2 の電界発光層を蒸着法により形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

#### 【請求項 6】

一対の電極間に正孔注入層、正孔輸送層および発光層を有する電界発光素子を作製する方法であって、

第 1 の電極に印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とし、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、前記正孔注入層を電気化学的方法により形成し、

前記正孔輸送層および前記発光層を蒸着法により形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

#### 【請求項 7】

一対の電極間に正孔注入層、正孔輸送層および発光層を有する電界発光素子を作製する方法であって、

第 1 の電極における単位面積当たりの総電荷量を  $1.0 \text{ mC} / \text{cm}^2 \sim 1.2 \text{ mC} / \text{cm}^2$  とし、印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、前記正孔注入層を電気化学的方法により形成し、

前記正孔輸送層および前記発光層を蒸着法により形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、一対の電極間に電界発光層を有する電界発光素子の作製方法に関する。

##### 【0002】

**【従来の技術】**

電界発光素子は、一対の電極（陽極と陰極）間に電界発光層を挟んでなり、その発光機構は、両電極間に電圧を印加した際に陽極から注入される正孔（ホール）と、陰極から注入される電子が、電界発光層において再結合することにより電界発光層中の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光するといわれている。

**【0003】**

この電界発光素子における電界発光層には、低分子系材料や高分子系材料を用いることができ、その成膜方法には、蒸着法（真空蒸着法を含む）、スピコート法、インクジェット法、ディップ法、電界重合法等が挙げられる。

**【0004】**

これらの成膜方法は、材料の性質や形成される膜の形状により、適宜選択することができ、例えば、高分子系の材料からなる膜をパターン形成する場合に用いる成膜方法として、電解重合法が用いられている（例えば、特許文献1参照。）

。

**【0005】**

しかしながら、従来の電界重合法においては、成膜される膜表面の平坦性が十分に得られないというのが現状である。

**【0006】**

通常、電界発光素子に用いる電界発光層は、1～100nm程度の膜厚で形成されるため、成膜される膜表面の平坦性は、電界発光素子の発光特性や寿命などの素子特性に大きく影響を与えてしまう。

**【0007】****【特許文献1】**

特開平9-97679号公報

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明では、制御性良く薄膜を形成することにより発光特性や寿命などの素子特性に優れた電界発光素子を作製する方法を提供する。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために電界重合の際に電極に印加される電流密度と電流を流す時間とを所定の範囲で制御することにより、電解重合膜の膜表面に印加される電流を均一にすることができるため、特に薄膜化が要求される場合において、電解重合膜を電極表面に均一に成膜できることを見出した。

## 【0010】

そこで、本発明における構成は、

一对の電極間に電気化学的方法を用いて電界発光層を作製する方法であって、

第1の電極に印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、前記電界発光層を形成することを特徴とする電界発光素子の作製方法である。

## 【0011】

さらに、本発明では、電解重合膜を薄膜化する場合に特に成膜性が向上することから、第1の電極における単位面積当たりの総電荷量を制御することにより、成膜される電解重合膜の膜厚を制御することを特徴とする。すなわち、本発明では、上記構成に加えて、第1の電極における単位面積当たりの総電荷量を  $1.0 \text{ mC/cm}^2 \sim 1.2 \text{ mC/cm}^2$  とすることにより、電解重合膜を薄膜化することを特徴とする。

## 【0012】

また、上記各構成において、電気化学的方法により形成される電界発光層としては、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層のいずれを形成することもできるが、制御性良く薄膜化を実現する上では、特に正孔注入層を形成するのに適した方法である。

## 【0013】

また、上記各構成において、電気化学的方法により電界発光層を形成する材料としては、ピロール、インドール、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アニリン、またはフェニレンオキサイドのいずれか一を用いることができる。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本実施の形態では、図1 (A) (B) を用いることにより、本発明における電界発光素子の作製方法について説明する。なお、図1 (A) (B) は、共通の符号を用いることとする。

## 【0015】

本発明では、図1 (A) に示すような装置を用いた電解重合法により、基板105上に形成された電極（第1の電極）106上に電界発光層の一部を形成する。なお、ここで基板105に用いる材料としては、例えば、ガラス、石英、透明プラスチック等を用いることができる。

## 【0016】

また、第1の電極106は陽極として機能するものであってもよいし、陰極として機能するものであっても良い。さらに、基板105上に第1の電極106が複数、パターン形成されていても良い。

## 【0017】

なお、第1の電極106が陽極として機能する電極である場合には、仕事関数の大きい（仕事関数4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などの陽極材料を用いることができる。陽極材料の具体例としては、ITO (indium tin oxide)、酸化インジウムに2～20 [%]の酸化亜鉛 (ZnO) を混合したIZO (indium zinc oxide) の他、金 (Au)、白金 (Pt)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、または金属材料の窒化物 (TiN) 等を用いることができる。

## 【0018】

また、第1の電極106が陰極として機能する電極である場合には、仕事関数の小さい（仕事関数3.8 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などの陰極材料を用いることができる。陰極材料の具体例としては、元素周期律の1族または2族に属する元素、すなわちLiやCs等のアルカリ

金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg:Ag、Al:Li) や化合物 (LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>) の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO 等の金属 (合金を含む) との積層により形成することもできる。

#### 【0019】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成し、膜厚は 10～500 nm とするのが好ましい。

#### 【0020】

なお、本発明の電界発光素子において、第 1 の電極 106 が陽極である場合には、後で形成される第 2 の電極は陰極となる。

#### 【0021】

また、電界発光層でのキャリアの再結合により生じる光は、第 1 の電極 106 または第 2 の電極の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第 1 の電極 106 から光を出射させる場合には、第 1 の電極 106 を透光性の材料で形成することとし、第 2 の電極側から光を出射させる場合には、第 2 の電極を透光性の材料で形成することとする。本実施の形態では、第 1 の電極 106 が透光性の材料からなる陽極であり、第 2 の電極が遮光性を有する陰極である場合について説明する。

#### 【0022】

図 1 (A) において、反応槽 101 に電解液 102 が備えられており、電解液 102 中には、配線 103 を介して電源 104 と電氣的に接続された第 1 の電極 106 が形成された基板 105、対向電極 107、および参照電極 108 がそれぞれ備えられている。なお、基板 105 は、第 1 の電極 106 と配線 103 とを電氣的に接続する支持体 109 により固定されている。

#### 【0023】

なお、電源 104 は、一定電位の印加が可能であるポテンシostat と、通電電量を測定するクーロンメーターとで構成されている。また、対向電極 107 は、白金により形成されている。さらに、参照電極 108 は、Ag/AgCl からなるものを用いている。



## 【0024】

反応槽101はマグネチックスターラー110上に備えられており、マグネチックスターラー110により、電解液102中の回転子111が制御され、電解液102を絶えず攪拌している。

## 【0025】

そして、電源104から所定の電流をそれぞれ対向電極107、および支持体109を介して基板105上の第1の電極106に流すと、電解液102中のモノマー（単量体）またはオリゴマー（低重合体）が、第1の電極106の表面で、電解重合により重合し、ポリマー（高重合体）を主成分とする第1の電界発光層（電解重合膜）112が形成される。なお、本発明では、電極106の面積を $0.04\text{ cm}^2$ とし、電源104から流れる電流を $0.016\sim 0.06\text{ mA}$ とし、電流が流れる時間を $0.8\sim 3.0\text{ sec.}$ の範囲内とすることにより、表面粗さが $6.0\text{ nm}$ 以下、好ましくは $4.0\sim 5.0\text{ nm}$ の範囲である電解重合膜を形成することができるため、膜表面の平坦性が悪い場合に問題となる電解集中による発光効率の低下や素子の劣化を防ぐことができ、素子特性の向上や長寿命化を実現することができる。

## 【0026】

本発明において、電解液102中に含まれる支持電解質としては、ナトリウムパークロレート（過塩素酸ナトリウム）、リチウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムパークロレート（以下、TBAPと示す）、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の塩、その他の塩基、酸などを用いることができる。また、電解液102に用いる溶媒としては、水、アセトニトリル、ベンズニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、プロピオンカーボネート等のうちの1種、または複数種類を混合したものをを用いることができる。

## 【0027】

さらに、電解液102中に含まれるモノマーまたはオリゴマーとしては、チオフェン系（具体的にはチオフェン、3，4-エチレンジオキシチオフェン等）、ピロール系（具体的にはピロール、インドール等）、芳香族炭化水素系（具体的

にはベンゼン、ナフタレン、アズレン等)の材料の他、アニリン、フェニレンオキサイド等を用いることができる。

#### 【0028】

次に、第1の電界発光層112上に第2の電界発光層113を形成する。なお、本発明において、第1の電界発光層112が単層で発光の得られる材料で形成される場合(発光層を含む場合)には第1の電界発光層112上に第2の電極を形成することができるが、本実施の形態では、電解重合膜からなる第1の電界発光層112(発光層を含まない層)の上に第2の電界発光層(発光層を含む層)を積層形成する場合について、図2を用いて説明する。

#### 【0029】

本実施の形態において、第1の電界発光層112は正孔注入層であり、第2の電界発光層113は、少なくとも発光層を含む単層又は積層構造で形成することができる。なお、積層構造を形成する場合には、発光層の他に正孔輸送層、正孔阻止層(ホールブロッキング層ともいう)、電子輸送層等を組み合わせて用い、蒸着法、塗布法、インクジェット法等により形成することができる。

#### 【0030】

なお、電解重合膜からなる第1の電界発光層112が正孔注入層を形成する場合には、上述したモノマーまたはオリゴマーのうち、チオフェン系、ピロール系等の材料であるチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、ピロール、インドールその他、アニリン、フェニレンオキサイド等を用いることができる。

#### 【0031】

なお、第2の電界発光層113に正孔輸送層が含まれる場合には、正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系(すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの)の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、TPDと示す)の他、その誘導体である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、 $\alpha$ -NPDと示す)や、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、TDATAと示す)、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェ

ニル) -N-フェニル-アミノ] -トリフェニルアミン (以下、MTDATAと示す) などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

### 【0032】

また、第2の電界発光層113に含まれる発光層を形成する発光材料としては、具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq<sub>3</sub>と示す)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Almq<sub>3</sub>と示す)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(以下、BeBq<sub>2</sub>と示す)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム(以下、BALqと示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(以下、Zn(BOX)<sub>2</sub>と示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(以下、Zn(BTZ)<sub>2</sub>と示す)などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。また、三重項発光材料も可能であり、白金ないしはイリジウムを中心金属とする錯体が主体である。三重項発光材料としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>と示す)、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン-白金(以下、PtOEPと示す)等を用いることができる。

### 【0033】

また、第2の電界発光層113に正孔阻止層が含まれる場合には、正孔阻止材料として、BALq、OXD-7、TAZ、p-EtTAZ、BPhen、BCP等を用いることができる。

### 【0034】

また、第2の電界発光層113に電子輸送層が含まれる場合には、電子輸送性材料としては、Alq<sub>3</sub>、Almq<sub>3</sub>、BeBq<sub>2</sub>などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、混合配位子錯体であるBALq<sub>2</sub>などが好適である。また、Zn(BOX)<sub>2</sub>、Zn(BTZ)<sub>2</sub>などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、PBDと示す)、1, 3-ビス[5-(p-tert-

ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン (以下、OXD-7と示す) などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール (以下、TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール (以下、p-EtTAZと示す) などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン (以下、BPhenと示す)、バソキュプロイン (以下、BCPと示す) などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

### 【0035】

次に、第2の電界発光層113の上に陰極となる第2の電極114が形成される。なお、第2の電極を形成する陰極材料としては、上述した材料を用いればよい。

### 【0036】

以上により、一対の電極間に電解重合により形成された電界発光層を含む電界発光素子を形成することができる。

### 【0037】

#### 【実施例】

以下に、本発明の実施例について説明する。

### 【0038】

#### (実施例1)

本実施例では、電解重合法により形成された電解重合膜を電界発光層に用いる電界発光素子について、図3により説明する。

### 【0039】

基板300上には、ITOにより第1の電極301が形成されている。なお、本実施例における第1の電極301の電極面積は、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ である。

### 【0040】

そして、第1の電極301上には、第1の電界発光層302が、本発明の実施の形態(図1(A)参照)において説明した電解重合法により形成される。なお、反応槽中の電解液には、モノマーとしてチオフェンを10 mM、溶媒としてア

セトニトリル、支持電解質としてTBPAを0.1M用いる。

#### 【0041】

上記基板300を支持体に固定した後、上記電解液中に浸漬させる。次に、電源から、所定の電流を所定の時間流すことにより、第1の電極301上に第1の電界発光層302を形成する。なお、本実施例における第1の電極301の電極面積は、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ である。また、電解重合法の場合に成膜される膜の膜厚は、単位面積当たりの総電荷量 ( $\text{mC} / \text{cm}^2$ ) で決まることから、ここでは、単位面積当たりの総電荷量が1.2 ( $\text{mC} / \text{cm}^2$ ) となるように電流を流す時間を制御することにより、正孔注入層311として機能する第1の電界発光層302を形成する。

#### 【0042】

第1の電界発光層302を形成した後で、支持体と共に基板を電解液から取り出し、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で真空乾燥することにより、基板の乾燥処理を行うことができるが、本実施例では、 $110^\circ\text{C}$ で基板を乾燥させる。

#### 【0043】

次に、第1の電界発光層302の上に第2の電界発光層303を形成する。本実施例では、第2の電界発光層303を正孔輸送層312と発光層313との積層構造とし、蒸着法により形成する。

#### 【0044】

ここでは、第1の電界発光層302が形成された基板300を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電界発光層302が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に $\alpha\text{-NPD}$ を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により30nmの膜厚で正孔輸送層312を形成する。

#### 【0045】

次に発光層313が形成される。なお、発光層313において正孔（ホール）と電子が再結合し、発光を生じる。ここでは、Alq<sub>3</sub>を同様の方法により50nmの膜厚で形成する。

#### 【0046】

第1の電界発光層302と第2の電界発光層303とを積層形成した後、陰極

として機能する第2の電極304をスパッタリング法または蒸着法により形成する。なお、本実施例では、第2の電界発光層303上にフッ化カルシウム(CaF)(2nm)からなる膜とアルミニウム(Al)(100nm)からなる膜を蒸着法により順次積層形成することにより、第2の電極304を形成する。

#### 【0047】

ここで、電解重合法により形成される第1の電界発光層302の成膜時における電流密度に対する膜表面の平坦性について、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)を用いて表面観察を行った。なお、測定条件は表1に示すとおりであり、結果を図10、11に示す。測定条件(a)は、ITOにより形成された第1の電極301上の表面状態を示し、測定条件(b)～(h)は、第1の電極301上に印加される電流密度、および電流を流す時間をそれぞれ表1に示す条件で形成される第1の電界発光層302の表面状態を示す。

#### 【0048】

【表1】

測定条件	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	---	0.05	0.10	0.40	0.60	1.00	1.50	2.00
時間(sec.)	---	24.0	12.0	3.0	2.0	1.2	0.8	0.6

#### 【0049】

また、図10、11に示す表面観察から得られる膜表面の平坦性について、図4に示す。なお、膜表面の平坦性について平均面粗さ(Ra)を用いる。また、ここでいう平均面粗さとは、JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを面に対して適用できるように三次元に拡張したものである。

#### 【0050】

図4では、電解重合の際に電源から流れる電流値を単位面積当たりの電流密度に変換した値を横軸に取り、成膜された膜表面の平均面粗さ(Ra)を縦軸に取っている。

#### 【0051】

この結果から、電流密度が(0.4～1.5mA/cm<sup>2</sup>)の範囲であって、電流を流す時間が(0.8～3.0sec)の範囲にあるとき、平均面粗さ(R

a) を特に小さくすることができ、平坦性に優れた膜を成膜できることがわかる。

#### 【0052】

さらに、図4に示したものと同一条件で電解重合により形成された第1の電界発光層の上に第2の電界発光層および第2の電極を形成して、図3と同じ積層構造を有する電界発光素子の素子特性について、測定した結果を図5に示す。なお、電界発光素子の素子特性について電流効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) を用いる。

#### 【0053】

図5では、電解重合の際に第1の電極に与えられる電流密度を横軸に取り、電解重合法により形成された第1の電界発光層の膜表面における平均面粗さ ( $R_a$ ) を左側の縦軸に取り、さらに電界発光素子の電流効率を右側の縦軸に取っている。なお、この場合も電極面積は、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ であり、また、単位面積当たりの総電荷量が  $1.2 (\text{mC}/\text{cm}^2)$  となるように電流密度および電流を流す時間を制御している。すなわち、ここでは、電流密度をそれぞれ  $0.20 (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、 $0.4 (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、 $0.6 (\text{mA}/\text{cm}^2)$  の場合であって、電流を流す時間を  $6 (\text{sec})$ 、 $3 (\text{sec})$ 、 $2 (\text{sec})$  として成膜したときの膜表面の平均面粗さ ( $R_a$ )、および電流効率についての測定結果を示している。

#### 【0054】

この結果から、電流密度、平均面粗さ、電流効率において、電流密度を制御して平均面粗さを小さくすることにより、電流効率が向上するという結果が得られた。さらに、図4の結果と図5に示す結果から、電流密度を  $0.4 (\text{mA}/\text{cm}^2) \sim 1.5 (\text{mA}/\text{cm}^2)$  の範囲とし、また、電流を流す時間を  $0.8 (\text{sec}) \sim 3.0 (\text{sec})$  の範囲とすることにより、成膜された膜表面の平均面粗さ ( $R_a$ ) を小さくすることができ、電流効率が向上することがわかる。

#### 【0055】

##### (実施例2)

本実施例では、同一基板上に駆動回路部および画素部が形成され、画素部には、本発明における電解重合により形成された電界発光層を有する電界発光素子が

複数形成されたアクティブマトリクス型のパネルを形成する場合について、図 6 および図 7 を用いて説明する。

#### 【0056】

図 6 (A) に示す基板 601 上には、駆動回路部であるソース側駆動回路 602、ゲート側駆動回路 603、および画素部 604 が形成されており、画素部 604 には、信号線 605、走査線 606、および電流供給線 607 が形成されている。また、ソース側駆動回路 602、ゲート側駆動回路 603 は、引き回し配線 608 により外部と接続されている。また、電流供給線 607 も同様に引き回し配線 608 により外部と接続される。

#### 【0057】

なお、引き回し配線 608 は、接続部 609 において、FPC 610 と接続することにより、外部と電氣的に接続することができる。

#### 【0058】

ここで、画素部 604 の拡大図を図 6 (B) に示す。画素部 604 には、複数の画素を構成する第 1 の電極 611 が複数形成されている。なお、ここでは示されていないが、第 1 の電極 611 は、基板上に先に形成される TFT と配線を介して、電氣的に接続されている。

#### 【0059】

また、第 1 の電極 611 の周囲には、信号線 605、走査線 606、および電流供給線 607 が形成されているが、これらは、第 1 の電極 611 上を除いて形成される絶縁層 612 により覆われている。

#### 【0060】

本実施例では、このようにパネル上に形成された第 1 の電極 611 に FPC 610 を介して、電源から所定の電流を流し、第 1 の電極上に電界発光層の一部である第 1 の電界発光層を形成すべく、電解重合を行う。なお、電解重合の方法については、実施の形態において図 1 (A) に示した装置を用いて同様に行うことができる。

#### 【0061】

なお、本実施例におけるパネルは、対角 1.89 inch のサイズであり、画



素部の面積が、 $11.56\text{ cm}^2$ 、画素数が $176 \times 3 \times 184$ であり、各画素に形成される第1の電極611の露出部分の電極面積は、 $5412\text{ }\mu\text{ m}^2$ である。ここでは、画素部の全ての第1の電極611上に同時に電解重合膜からなる第1の電界発光層が形成されるため、ここでの電極面積は、 $5.26\text{ cm}^2$ となる。

#### 【0062】

なお、反応槽中の電解液には、モノマーとしてチオフェンを $10\text{ mM}$ 、溶媒としてアセトニトリル、支持電解質としてTBAPを $0.1\text{ M}$ 用いる。

#### 【0063】

また、本実施例では、 $3.156\text{ mA}$ の電流を2秒間流すことにより、第1の電界発光層となる電界重合膜を形成することができる。

#### 【0064】

なお、電解重合膜を形成した後で、支持体と共に基板を電解液から取り出し、 $110^\circ\text{C}$ で真空乾燥することにより、基板の乾燥処理を行う。

#### 【0065】

このように第1の電極611上に第1の電界発光層を形成した後、さらに別の層を積層形成することにより、図7に示すような電界発光素子を形成することができる。なお、第1の電界発光層を形成した後、図6(A)に示したFPCを一旦はずし、後の工程を行うことにより電界発光素子を作製することができる。図7は、図6(B)に示す画素部に形成される画素の一部の断面構造について示すものである。

#### 【0066】

なお、第1の電極611は、ソース領域614、ドレイン領域615、チャネル領域616、ゲート絶縁膜617、ゲート電極618、および配線619で構成されるTFT620と配線619を介して電氣的に接続されている。また、TFT620や、第1の電極611の端部は、絶縁層621に覆われている。

#### 【0067】

第1の電界発光層613の上には、第2の電界発光層622が形成されている。なお、本実施例における第2の電界発光層622は、実施例1に示した構造と

同様であり、正孔輸送層と発光層との積層構造とし、蒸着法により形成する。

#### 【0068】

さらに、第2の電界発光層622の上に第2の電極623を形成することにより、電界発光素子624が形成される。

#### 【0069】

以上のように、本実施例を実施することにより、同一基板上に駆動回路部および画素部を有するパネルであって、本発明の電解重合法を用いて形成された電界発光層を有する電界発光素子を有するパネルを形成することができる。

#### 【0070】

(実施例3)

本実施例では、画素部に本発明の電界発光素子を有する発光装置について図8を用いて説明する。なお、図8(A)は、発光装置を示す上面図、図8(B)は図8(A)をA-A'で切断した断面図である。点線で示された801は駆動回路部(ソース側駆動回路)、802は画素部、803は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、804は封止基板、805はシール剤であり、シール剤805で囲まれた内側807は、空間になっている。

#### 【0071】

なお、808はソース側駆動回路801及びゲート側駆動回路803に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)809からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

#### 【0072】

次に、断面構造について図8(B)を用いて説明する。基板810上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路801と、画素部802が示されている。

#### 【0073】

なお、ソース側駆動回路 801 は n チャンネル型 TFT 823 と p チャンネル型 TFT 824 とを組み合わせた CMOS 回路が形成される。また、駆動回路を形成する TFT は、公知の CMOS 回路、PMOS 回路もしくは NMOS 回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### 【0074】

また、画素部 802 はスイッチング用 TFT 811 と、電流制御用 TFT 812 とそのドレインに電氣的に接続された第 1 の電極 813 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 813 の端部を覆って絶縁物 814 が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

#### 【0075】

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 814 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 814 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 814 の上端部のみに曲率半径 ( $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 814 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

#### 【0076】

第 1 の電極 813 上には、電界発光層 816、および第 2 の電極 817 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 813 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO (インジウムスズ酸化物) 膜、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) 膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さら

に陽極として機能させることができる。

#### 【0077】

また、電界発光層 816 は、本発明の電解重合法を用いて形成されるが、積層構造とする場合には、電解重合膜で形成される電界発光層とその他の成膜方法で形成される電界発光層を積層することもできる。なお、電界発光層のその他の成膜方法としては、蒸着マスクを用いた蒸着法、塗布法、またはインクジェット法を用いることができる。

#### 【0078】

電界発光層 816 のうち、電解重合法により形成される膜は、オリゴマー（低重合体）または、ポリマー（高重合体）により形成されるが、他の方法により形成される電界発光層は、低分子系材料であっても高分子系材料であっても良い。さらに、有機化合物を単層もしくは積層で用いるだけでなく、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いることもできる。

#### 【0079】

さらに、電界発光層 816 上に形成される第 2 の電極（陰極）817 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金 MgAg、MgIn、AlLi、CaF<sub>2</sub>、または CaN）を用いればよい。なお、電界発光層 816 で生じた光が第 2 の電極 817 を透過させる場合には、第 2 の電極（陰極）817 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO（酸化インジウム酸化スズ合金）、酸化インジウム酸化亜鉛合金（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

#### 【0080】

さらにシール剤 805 で封止基板 804 を素子基板 810 と貼り合わせることで、素子基板 810、封止基板 804、およびシール剤 805 で囲まれた空間 807 に電界発光素子 818 が備えられた構造になっている。なお、空間 807 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合のほか、シール剤 805 で充填される構成も含むものとする。

#### 【0081】

なお、シール剤 805 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これ

らの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 8 0 4 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、F R P (Fiberglass-Reinforced Plastics)、P V F (ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

#### 【0 0 8 2】

以上のようにして、本発明の電界発光素子を有する発光装置を得ることができる。

#### 【0 0 8 3】

なお、本実施例に示す発光装置は、実施例 1 または実施例 2 に示した電界発光素子の構成を自由に組み合わせて実施することが可能である。

#### 【0 0 8 4】

(実施例 4)

本実施例では、本発明の電界発光素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。

#### 【0 0 8 5】

本発明の電界発光素子を有する発光装置を用いて作製された電気器具として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ (ヘッドマウントディスプレイ)、ナビゲーションシステム、音響再生装置 (カーオーディオ、オーディオコンポ等)、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末 (モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等)、記録媒体を備えた画像再生装置 (具体的にはデジタルビデオディスク (DVD) 等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置) などが挙げられる。これらの電気器具の具体例を図 9 に示す。

#### 【0 0 8 6】

図 9 (A) は表示装置であり、筐体 2 0 0 1、支持台 2 0 0 2、表示部 2 0 0 3、スピーカー部 2 0 0 4、ビデオ入力端子 2 0 0 5 等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 2 0 0 3 に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パソコン用、TV 放送受信用、広告表示用などの全ての情報

表示用装置が含まれる。

【0087】

図9（B）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体2201、筐体2202、表示部2203、キーボード2204、外部接続ポート2205、ポインティングマウス2206等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部2203に用いることにより作製される。

【0088】

図9（C）はモバイルコンピュータであり、本体2301、表示部2302、スイッチ2303、操作キー2304、赤外線ポート2305等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部2302に用いることにより作製される。

【0089】

図9（D）は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的にはDVD再生装置）であり、本体2401、筐体2402、表示部A2403、表示部B2404、記録媒体（DVD等）読み込み部2405、操作キー2406、スピーカー部2407等を含む。表示部A2403は主として画像情報を表示し、表示部B2404は主として文字情報を表示するが、本発明の電界発光素子を有する発光装置をこれら表示部A、B2403、2404に用いることにより作製される。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0090】

図9（E）はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体2501、表示部2502、アーム部2503を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部2502に用いることにより作製される。

【0091】

図9（F）はビデオカメラであり、本体2601、表示部2602、筐体2603、外部接続ポート2604、リモコン受信部2605、受像部2606、バッテリー2607、音声入力部2608、操作キー2609、接眼部2610等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部2602に用いることにより作製される。

**【0 0 9 2】**

ここで図 9（G）は携帯電話であり、本体 2 7 0 1、筐体 2 7 0 2、表示部 2 7 0 3、音声入力部 2 7 0 4、音声出力部 2 7 0 5、操作キー 2 7 0 6、外部接続ポート 2 7 0 7、アンテナ 2 7 0 8 等を含む。本発明の電界発光素子を有する発光装置をその表示部 2 7 0 3 に用いることにより作製される。

**【0 0 9 3】**

以上の様に、本発明の電界発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、また本発明の電界発光素子は、発光効率等の素子特性に優れていることから、この電界発光素子を含む発光装置をあらゆる分野の電気器具に適用することにより、低消費電力化、長寿命化を実現することができる。

**【0 0 9 4】****【発明の効果】**

本発明に示すように電解重合法を用いた電界発光層の形成において、その電流密度及び重合時間を所定の範囲で行うことにより、制御性良く薄膜を形成することができるので、従来よりも発光効率等の素子特性に優れた電界発光素子を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

- 【図 1】** 電解重合法について説明する図。
- 【図 2】** 電界発光素子の素子構造について説明する図。
- 【図 3】** 電界発光素子の素子構造について説明する図。
- 【図 4】** 電流密度と平均面粗さの関係について示すグラフ。
- 【図 5】** 平均面粗さと電流効率の関係について示すグラフ。
- 【図 6】** アクティブマトリクス型のパネルについて説明する図。
- 【図 7】** T F T と接続された電界発光素子について説明する断面図。
- 【図 8】** 発光装置について説明する図。
- 【図 9】** 電気器具について説明する図。
- 【図 10】** 表面状態の AFM 写真。
- 【図 11】** 表面状態の AFM 写真。

**【符号の説明】**

- 1 0 1 反応槽
- 1 0 2 電解液
- 1 0 3 配線
- 1 0 4 電源
- 1 0 5 基板
- 1 0 6 第 1 の電極
- 1 0 7 対向電極    1 0 8 参照電極
- 1 0 9 支持体
- 1 1 0 マグネチックスターラー    1 1 1 回転子
- 1 1 2 第 1 の電界発光層    1 1 3 第 2 の電界発光層
- 1 1 4 第 2 の電極

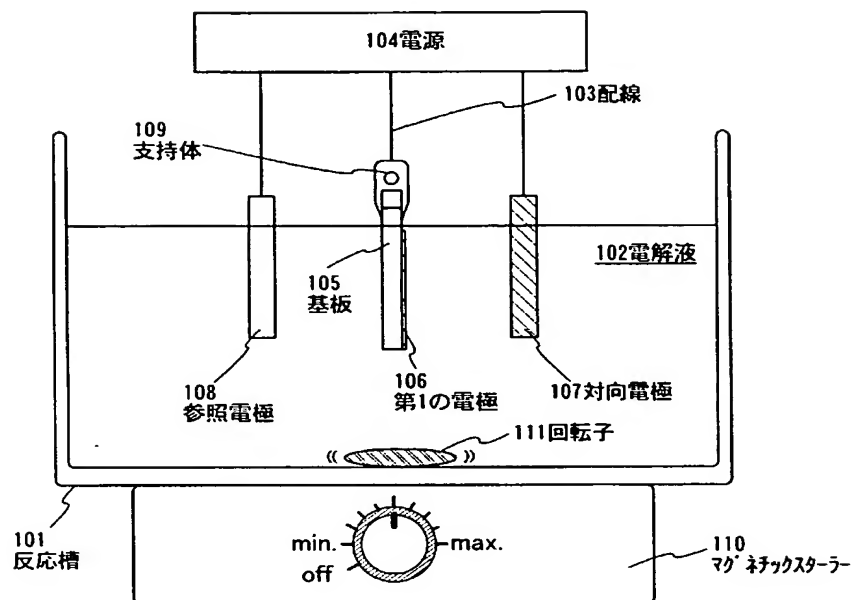


【書類名】

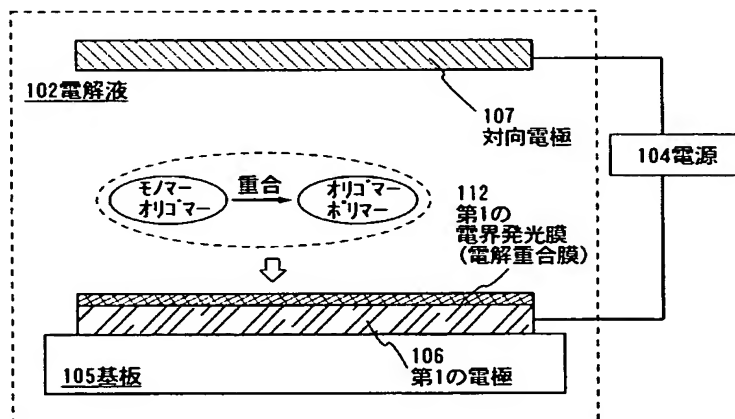
図面

【図 1】

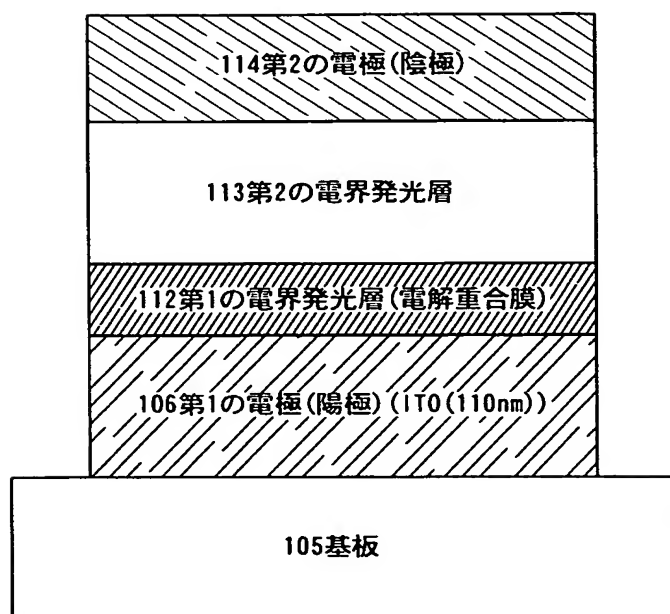
(A)



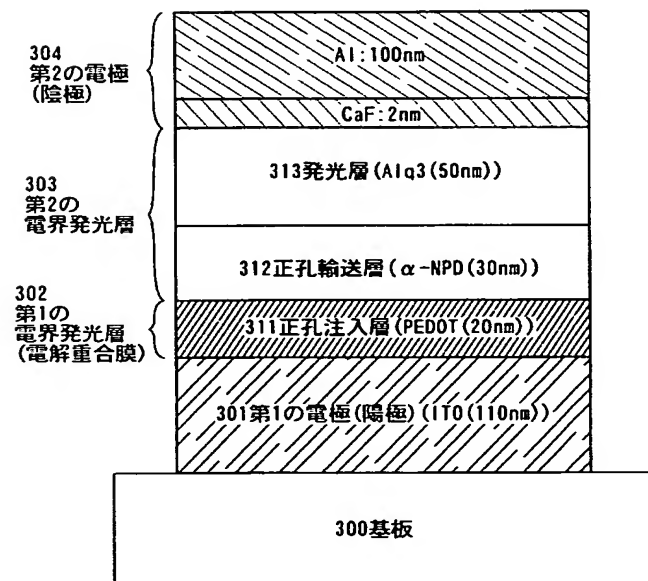
(B)



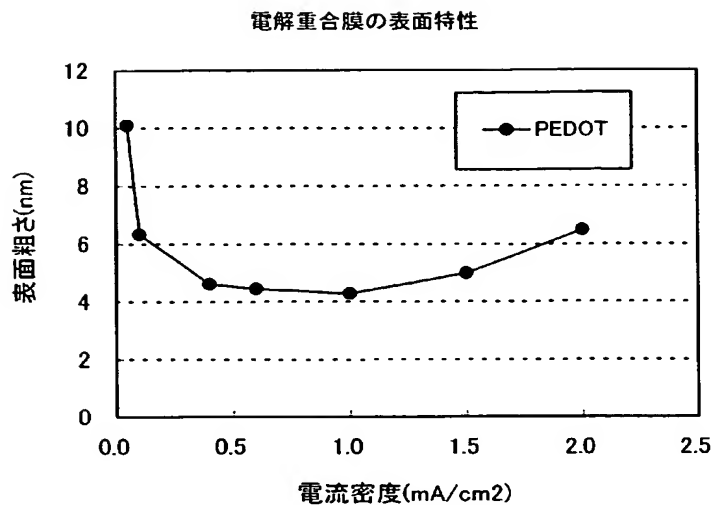
【図 2】



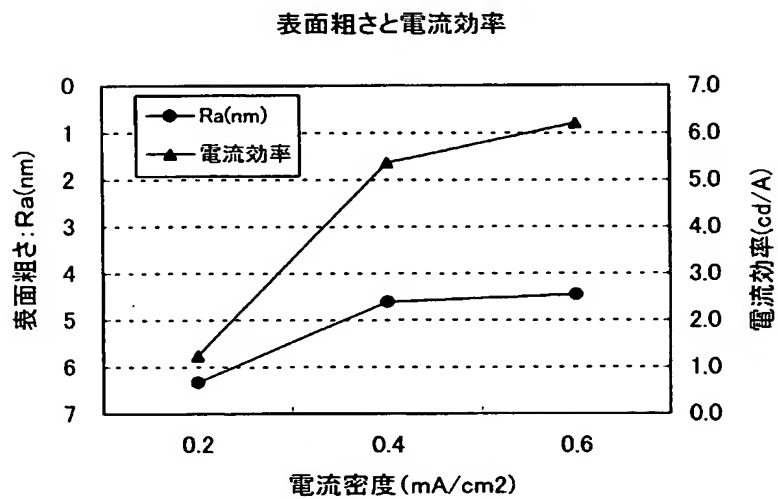
【図 3】



【図 4】

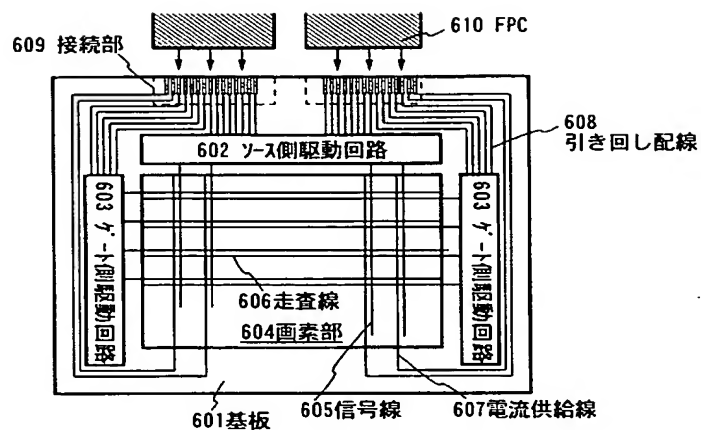


【図 5】

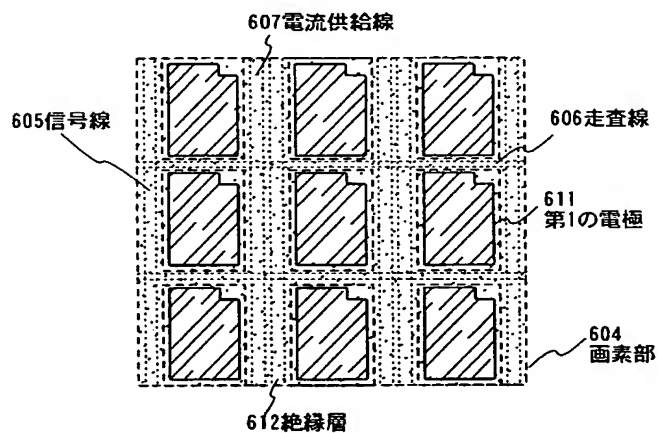


【図 6】

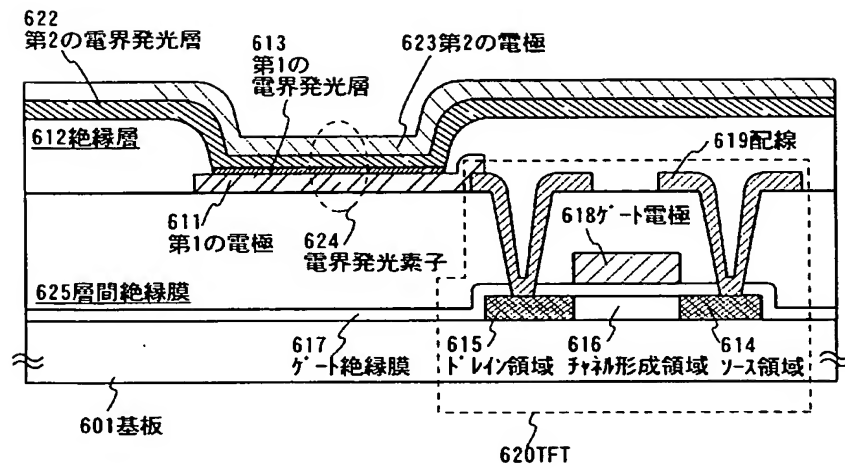
(A)



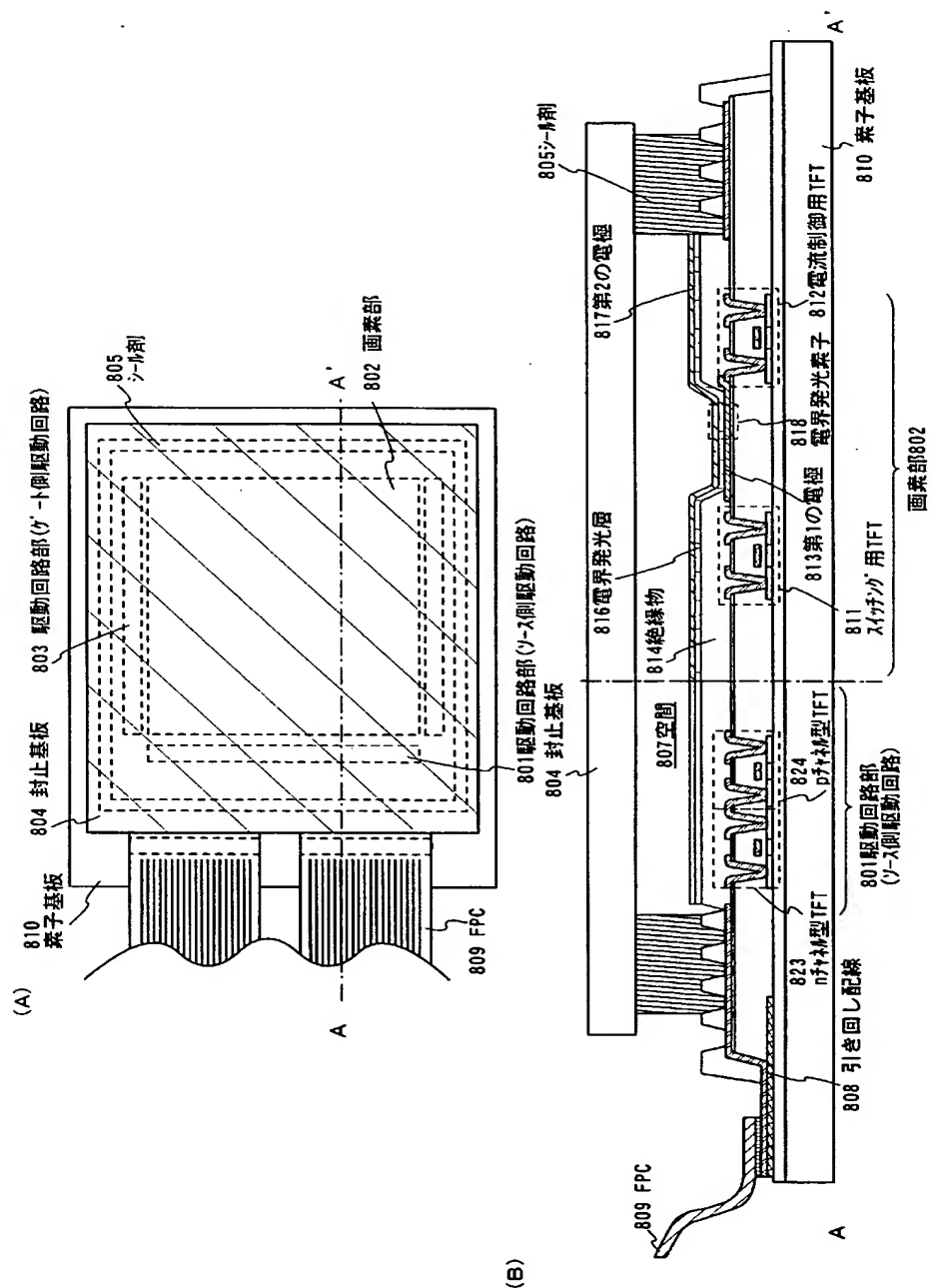
(B)



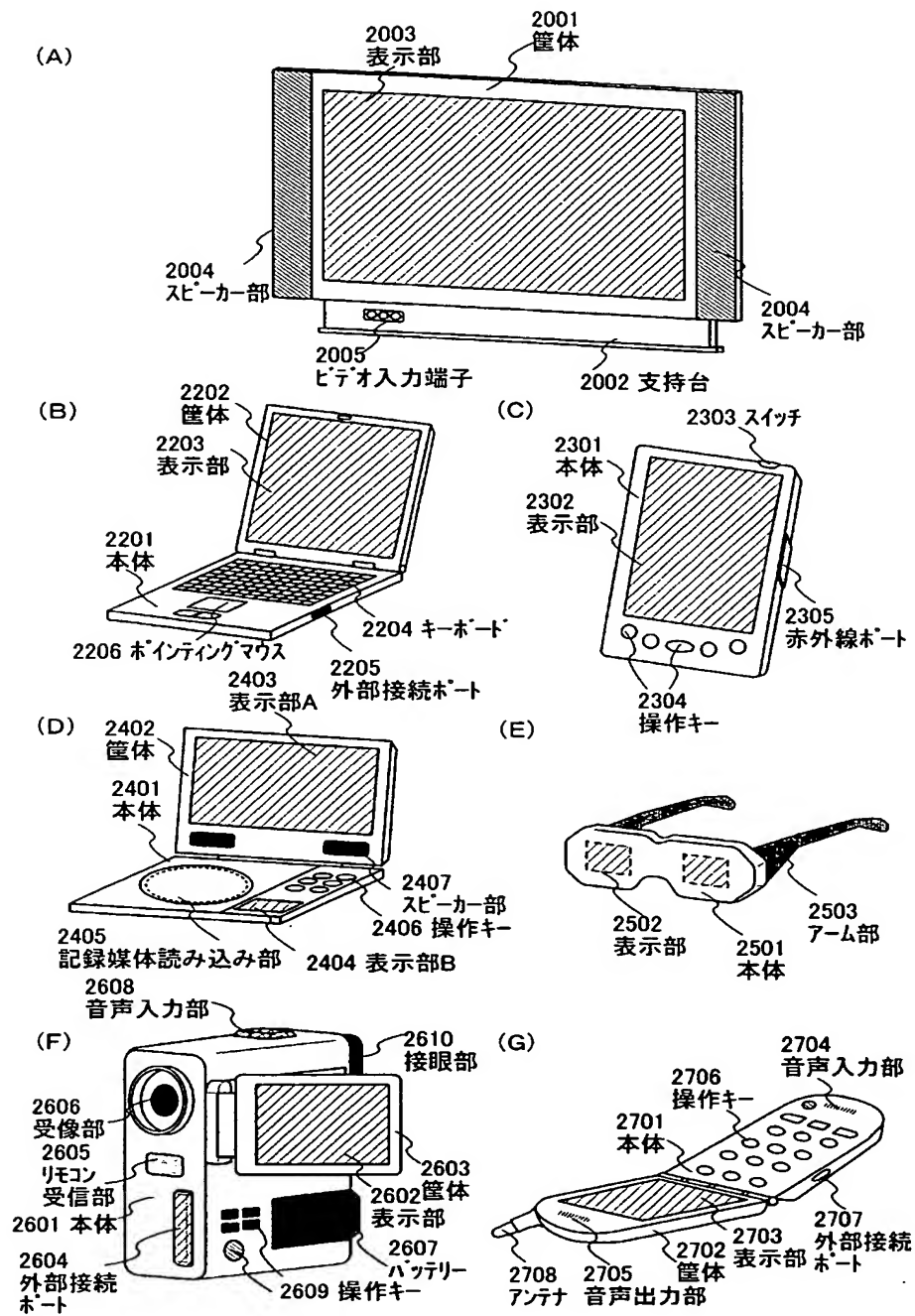
【図 7】



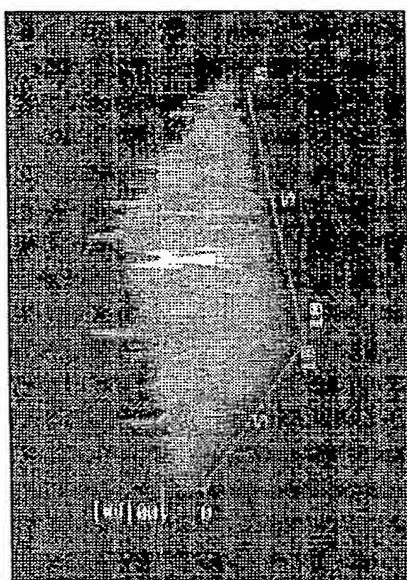
【图 8】



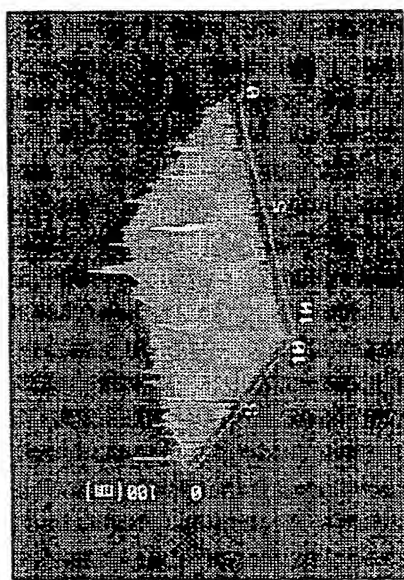
【図 9】



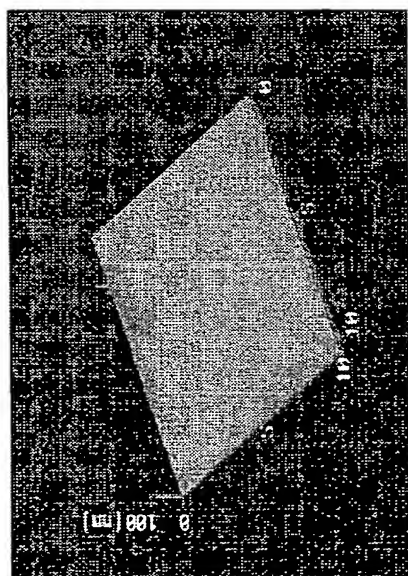
【図 10】



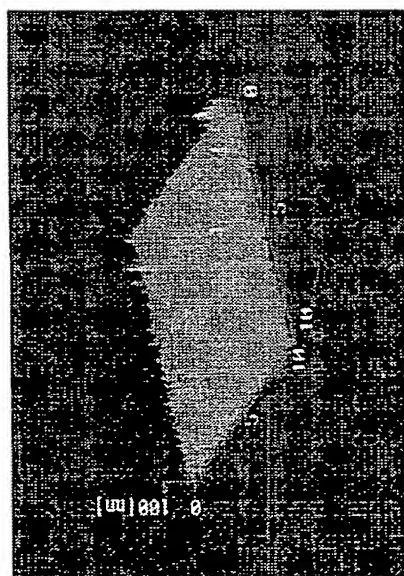
(b) 0.05mA/cm<sup>2</sup>



(d) 0.40mA/cm<sup>2</sup>



(a) ITO 表面

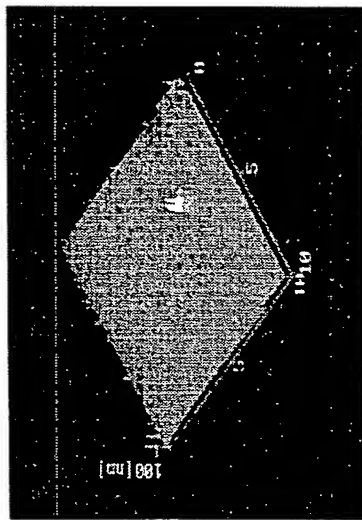


(c) 0.10mA/cm<sup>2</sup>

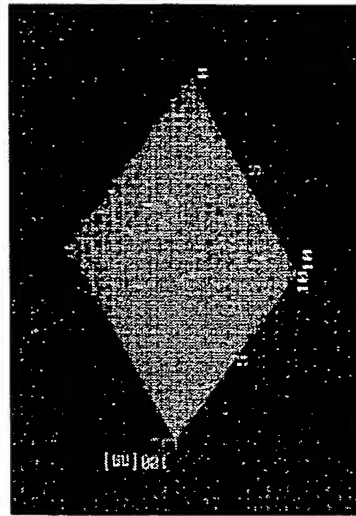
BEST AVAILABLE COPY



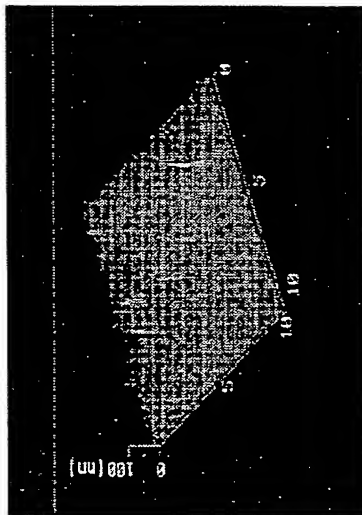
【図 11】



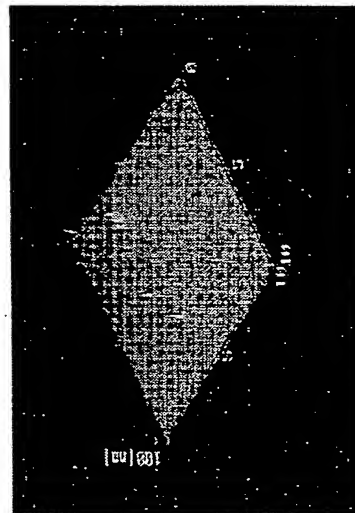
(f) 1.00mA/cm<sup>2</sup>



(h) 2.00mA/cm<sup>2</sup>



(e) 0.60mA/cm<sup>2</sup>



(g) 1.50mA/cm<sup>2</sup>

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明では、制御性良く薄膜を形成することにより発光特性や寿命などの素子特性に優れた電界発光素子を作製する方法を提供する。

【解決手段】 本発明では、電界重合の際に電極に印加される電流密度と電流を流す時間とを所定の範囲で制御することにより、特に薄膜化が要求される場合において、電解重合膜を電極表面に均一に成膜できることから、電界発光素子の第 1 の電極に印加される電流密度を  $0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、かつ電流を流す時間を  $0.8 \text{ sec} \sim 3.0 \text{ sec}$  として、第 1 の電極上に電界発光層を形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 1 9 3 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 5 3 8 7 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
氏 名	株式会社半導体エネルギー研究所